

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 195 34 214 C 1

51 Int. Cl. 6:
C 07 D 317/22
A 61 K 7/13
D 06 P 1/32
D 06 P 3/08

21 Aktenzeichen: 195 34 214.3-44
22 Anmeldetag: 15. 9. 95
43 Offenlegungstag: —
46 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 10. 96

DE 195 34 214 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Hans Schwarzkopf GmbH, 22763 Hamburg, DE

72 Erfinder:

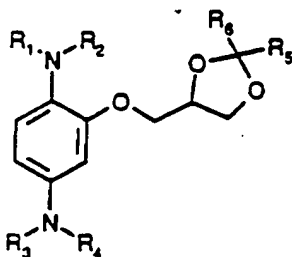
Bittner, Andreas, Dr., 63071 Offenbach, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 27 37 291 A1
US 38 84 627

54 Substituierte und unsubstituierte 4-(2,5-Diaminophenoxy-methyl)-1,3-dioxolane, Verfahren zu ihrer Herstellung und Haarfärbemittel

57 Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sowie ihre Salze mit anorganischen und organischen Säuren,



worin R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Formylgruppe, eine Acetylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe, eine Alkoxy-(C₂-C₃)-alkylgruppe, eine Amino-(C₂-C₃)-alkylgruppe, eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist und R⁵ sowie R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe darstellen können, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und Haarfärbemittel.

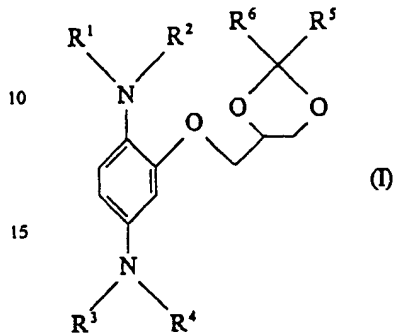
Hervorzuheben sind Haarfärbemittel auf der Basis der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form einer Creme, Lösung, Schaum oder Gels, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder mit mindestens einem Entwickler enthalten, und einen Oxydationskatalysator für die Bildung einer Oxidationsfärbung durch Luftsauerstoff aufweisen, wobei der Oxidationskataly-

sator aus einem Übergangsmetallsalz oder Übergangsmetallkomplex, insbesondere Kupfer(II)-chlorid, -sulfat, -acetat, allein oder als Addukt mit Ammoniak, Ethylendiamin, Phenanthrolin, Triphenylphosphin, 1,2-Diphenylphosphinoethan, 1,3-Diphenylphosphinopropan oder Aminosäuren einzeln oder im Gemisch besteht, wodurch die zu färbenden Haare besonders geschont werden.

DE 195 34 214 C 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte und unsubstituierte 4-(2,5-Diaminophenoxy-methyl)-1,3-dioxolane der allgemeinen Formel (I), sowie ihre Salze mit anorganischen und organischen Säuren. Verfahren zu ihrer Herstellung und diese Verbindungen enthaltende Haarfärbemittel



Zum Färben von keratinischen Fasern werden sogenannte Oxidationsfarben eingesetzt, da diese im Färberegebnis intensive Farben von hoher Farbestechtheit liefern. Unter den anwendungstechnischen Randbedingungen (tiefe Färbetemperatur und kurze Färbedauer) ergeben sie intensive Farben mit guten Echtheiten. Dabei werden die Farbstoffe während des Färbevorgangs durch die oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente und einer Kupplerkomponente gebildet. Derartige Kuppler- und Entwicklerkomponenten zur Erzielung verschiedenster Farbtöne, im folgenden Haarfarbstoffzwischenprodukt bezeichnet, sind in der Literatur (K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. V, Academic Press, 1971; F. Brody und M. S. Burns, J. Soc. Cosmet. Chem. 19, 361 – 379, 1968; H. Husemeyer, J. Soc. Cosmet. Chem. 25, 131 – 138, 1974) zahlreich beschrieben.

Obwohl die oxidative Kupplung, d. h. die Entwicklung der Färbung, im Prinzip auch durch Luftsauerstoff erfolgen kann, welche aber in aller Regel zu langsam erfolgt und/oder zu ungleiche Färberegebnisse liefert, werden gewöhnlich chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Bevorzugt werden dabei Oxidationsmittel auf der Basis von Wasserstoffperoxid, neben Wasserstoffperoxid selbst auch Additionsverbindungen mit Harnstoff, Melamin oder Alkaliperborat, verwendet.

Üblicherweise werden als Entwicklersubstanzen ortho- oder para-Phenylendiamine und ortho- oder para-Aminophenole, die sowohl am Stickstoffatom als auch am Kern substituiert sein können, eingesetzt. Als Kupplersubstanzen finden meta-Phenylendiamine, Naphthole, Resorcin und seine Derivate sowie meta-Aminophenole Verwendung.

Eine Entwicklerkomponente kann durch Kombination mit einer Vielzahl von Kupplerverbindungen eine große Zahl sehr unterschiedlicher Farbtöne und Farbnuancen erzeugen. Trotzdem genügt es in aller Regel nicht, eine einzige Entwicklerverbindung zur Bildung der Vielzahl natürlicher Haarfarbnuancen heranzuziehen. In praxi setzt man daher eine Kombination verschiedener Entwickler- und Kuppler-Komponenten ein, um eine natürlich wirkende Haarfärbung zu erhalten. Daher besteht ein ständiger Bedarf an neuen Entwicklerverbindungen.

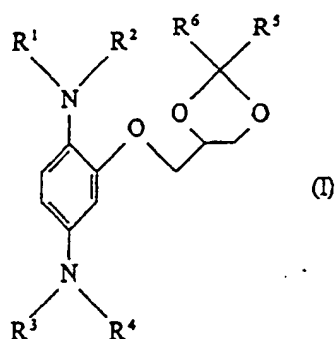
In der Literatur ist die Verwendung von para-Phenylendiamin und 1-alkoxysubstituierten 2,5-Diaminobenzolderivaten als Haarfarbstoffvorprodukte, speziell als Entwicklersubstanzen, schon länger bekannt. Viele dieser Verbindungen sind allerdings toxikologisch bedenklich, da sie z. B. allergische Reaktionen auslösen können. Es besteht daher nach wie vor ein großes Interesse an neuen Haarfarbstoffvorprodukten, die in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sind, gleichzeitig aber intensive Farben mit hohen Echtheiten liefern.

So ist in der Literatur die Verwendung von 1-alkoxysubstituierten 2,5-Diaminobenzolderivaten als Entwicklerverbindungen schon beschrieben. In der Auslegeschrift DE 27 37 291 sind N-(2-Alkoxyalkyl)-p-Phenylendiamine aufgeführt, wobei Alkoxy entweder Methoxy oder Ethoxy und Alkyl entweder Ethyl oder Propyl bedeuten, die als Entwicklerkomponenten in Oxidationshaarfärbemitteln Verwendung finden.

Auch in der Patentschrift US 38 84 627 sind Haarfarbstoffvorprodukte mit substituierten para-Phenylendiaminen beschrieben, die neben am Kern nicht substituierten para-Phenylendiaminen mit tertiärer Aminogruppe auch kernsubstituierte para-Phenylendiamine mit sekundärer Aminofunktion beinhalten. Leider haben dieser Verbindungen sehr nachteilige toxikologische Eigenschaften oder sind nicht geeignet, tiefere Haarfärbungen zu erzeugen.

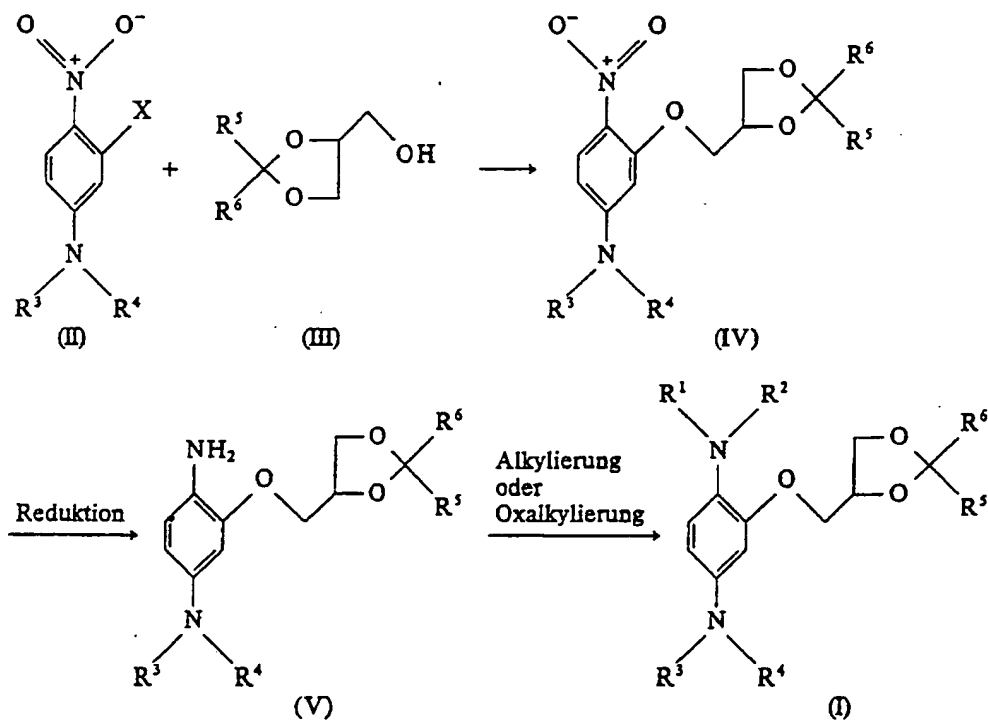
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) diese Forderungen besonders gut erfüllen.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte und unsubstituierte 4-(2,5-Diaminophenoxy-methyl)-1,3-dioxolane der allgemeinen Formel (I), sowie ihre Salze mit anorganischen und organischen Säuren, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese Verbindungen enthaltende Haarfärbemittel



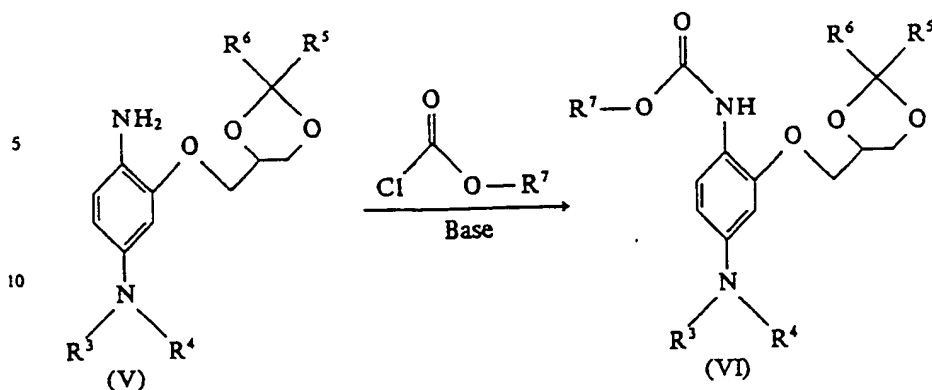
worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Formylgruppe, eine Acetylgruppe, eine $(C_1$ - bis C_4)-Alkylgruppe, eine Hydroxy- $(C_2$ - oder C_3)-alkylgruppe, eine Alkoxy- $(C_2$ - oder C_3)-alkylgruppe, eine Amino- $(C_2$ - oder C_3)-alkylgruppe, eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, und R^5 sowie R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine $(C_1$ - bis C_4)-Alkylgruppe darstellen können.

Die erfindungsgemäßen Entwicklersubstanzen der allgemeinen Formel (I) werden hergestellt, indem 2-Nitrohalogenbenzole der allgemeinen Formel (II), worin R^3 und R^4 die angegebenen Bedeutungen haben und worin X Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, mit 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel (III), worin R^5 und R^6 die angegebenen Bedeutungen haben, in alkalischem Reaktionsmedium, gegebenenfalls unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren, zu 5-substituierten 4-(2-Nitrophenoxymethyl)-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel (IV) umgesetzt und diese zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (V) reduziert werden. Diese können, gegebenenfalls nach Hydrolyse einer Schutzgruppe, wenn R^3 $NHCOH$, $NHCOCH_3$ ist, und gegebenenfalls nach einer Alkylierung oder Oxalkylierung, in Verbindung der allgemeinen Formel (I) überführt werden.

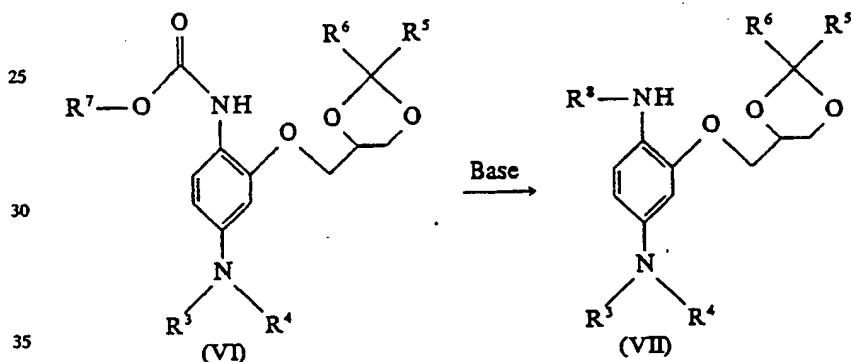


Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind bereits bekannt und können durch Umsetzung von Glycerin mit Carbonylverbindungen hergestellt werden (siehe beispielsweise E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 1169 (1895); H. S. Hill, E. C. Hill und H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 50, 2246 (1928); M. S. Newman und M. Renoll, *ibid* 67, 1621 (1945)).

Zur Oxalkylierung werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (V) in einem inerten Lösungsmittel mit Chlorameisensäure-2-chlorethylester oder Chlorameisensäure-3-chlorpropylester in Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) überführt, worin R^7 CH_2CH_2Cl oder $CH_2CH_2CH_2Cl$ bedeutet.



20 Die Zwischenprodukte der allgemeinen Formel (VI) werden darauf mit starken Basen, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, zu Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) umgesetzt, worin R^8 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ bzw. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ bedeutet, die mit bekannten Alkylierungs- oder Oxalkylierungsmitteln zu Produkten der allgemeinen Formel (I) reagieren, worin R^1 bis R^4 die bereits angegebenen Bedeutungen haben, und diese gegebenenfalls mit einer anorganischen oder organischen Säure in ihr Salz überführt.



40 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind erhältlich, indem man 5-Amino-2-halogennitrobenzol mit Ameisensäure oder Acetanhydrid bzw. Essigsäure [$R^3 = \text{NHCOH}$, NHCOCH_3] oder mit bekannten Alkylierungs- oder Oxalkylierungsmitteln umgesetzt.

Für die praktische Anwendung als Haarfärbemittel werden die Haarfärbstoffzwischenprodukte in eine geeignete kosmetische Grundlage eingearbeitet, die je nach Art des gewünschten Endproduktes eine Lösung, eine Creme, ein Schaum oder ein Gel sein kann. Diese Zubereitung wird unmittelbar vor der Applikation am Haar mit dem Oxydationsmittel vermischt.

45 Zur Bildung von blauen Farbtönen werden überwiegend 1,3-Diaminobenzol-Derivate als Kuppler und 1,4-Diaminobenzol-Derivate als Entwicklersubstanzen eingesetzt. Es wurde nun gefunden, daß 4-(2,5-Diaminophenoxymethyl)-1,3-dioxolane der allgemeinen Formel (I) in Kombination mit an sich bekannten Kupplersubstanzen blaue bis blauschwarze Färbungen von überraschender hoher Farbstärke sowie hervorragenden Echtheitseigenschaften ergeben. Diese Färbungen sind mittels eines Oxydationsmittels oder durch den Zusatz eines Katalysators in die Färbemasse und anschließende Luftoxidation (d. h. durch Weglassen der sonst üblichen wäßrigen Oxidationsmittel auf Basis von Wasserstoffperoxid) zu erhalten.

Für die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können an sich bekannte Kuppler- und Entwickler-Kombinationen Verwendung finden. Bevorzugte Kuppler und Entwickler sind folgende Kombinationen:

- 55
1. p-Toluyldiamin, Resorcin, meta-Aminoanilin, 4-Chlorresorcin,
 2. p-Toluyldiamin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Amino-3-hydroxypyridin,
 3. p-Toluyldiamin, Resorcin, meta-Aminoanilin, para-Aminoanilin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol,
 4. 3-Methyl-4-aminoanilin, meta-Aminoanilin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol, 2-Amino-3-hydroxypyridin,
 5. 3-Methyl-4-aminoanilin, 2-Methylresorcin, meta-Aminoanilin, para-Toluyldiamin, 2-Hydroxy-4-aminotoluol, 2-Amino-3-hydroxypyridin.
- 60

Eine spezielle bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist daher ein Haarfärbemittel auf der Basis von Oxidationsfarben, gekennzeichnet durch

- 65
1. einen Gehalt von mindestens einem neuen substituierten 4-(2,5-Diaminophenoxymethyl)-1,3-dioxolan-Derivaten oder dessen Salz,
 2. den Verzicht auf eine Vorbehandlung des Haares mit Katalysatoren,
 3. den Zusatz eines Katalysators zur Färbemasse,

4. den Verzicht auf Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel,
5. Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, insbesondere Kupfer(II)-chlorid, -sulfat, -acetat, allein oder als Addukt mit Ammoniak, 1,2-Ethylendiamin, Phenanthrolin, Triphenylphosphin, 1,2-Diphenylphosphinoethan, 1,3-Diphenylphosphinopropan oder Aminosäuren; z. B. seien genannt: Glycin, Leucin, Methionin, Alanin, Phenylalanin oder Prolin als Katalysator zwecks Zusatz zur Färbemasse.

Bei der Grundmasse des erfindungsgemäßen Haarfärbemittels handelt es sich je nach Art des gewünschten Endproduktes beispielsweise um ein Gel, eine Creme, einen Schaum oder eine tensidhaltige Lösung. Die Grundmasse besteht aus dem Stand der Technik bekannten und für die Anwendung auf dem Haar geeigneten Bestandteilen in für diese Zwecke üblichen Mengen. Die Bestandteile solcher Grundlagen sind z. B.

1. Netz- und Emulgiermittel,
2. Verdickungsmittel,
3. Reduktionsmittel,
4. Parfümöle,
5. haarpflegende Zusätze und
6. Lösungsmittel, z. B. Wasser oder niedere Alkohole.

Das Färben von Haaren mit dem erfindungsgemäßen Haarfärbemittel erfolgt, indem die Komponente, mit Wasser verdünnt oder unverdünnt, auf das Haar aufgetragen und verteilt wird. Die erforderlichen Menge an Haarfärbemittel ist, wie dem Fachmann bekannt ist, von der Länge des zu färbenden Haares abhängig. Die Anwendungstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von 15 bis 40°C und die Einwirkungszeit vorzugsweise zwischen 5 und 45 Minuten, insbesondere 10 bis 35 Minuten. Das Haarfärbemittel wird dann durch Ausspülen entfernt, das Haar gegebenenfalls mit einem Shampoo nachgewaschen und nochmals gespült und dann getrocknet.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel ist in der speziellen bevorzugten Ausführungsform im Vergleich zu bisher bekannten Haarfärbemitteln einfacher in der Anwendung, milder und verträglicher durch die Luftoxydations-Farbenentwicklung in Anwesenheit des in der Färbemasse als Zusatz enthaltenen Katalysators, den Verzicht auf Wasserstoffperoxid, ohne daß Einbußen beim Färbeergebnis hingenommen werden müssen.

Die Umsetzung der Verbindung der allgemeinen Formel (II) oder (V) mit einem Chlorameisensäure-2-chlorethylester oder Chlorameisensäure-3-chlorpropylester erfolgt in Anlehnung an die bekannte selektive Hydroxyalkylierung eines Amins mit Chlorameisensäurechloralkylester mit anschließender basischer Behandlung der Chloralkylcarbamate (vgl. Otto, J. Prakt. Chem. 44, 15, (1890); R. Adams und J. B. Segur, J. Am. Chem. Soc. 45, 785, (1923). J. S. Pierce und R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 45, 790, (1923) beschreiben ausführlich die Umsetzung der Chlorameisensäurechloralkylester mit primären aromatischen Aminen. Zur Bildung der Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) wird die Verbindung der allgemeinen Formel (V) in einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. Dioxan, C₁- bis C₄-Alkohole, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Toluol, Chlorbenzol, Methylcyclohexan, 1,2-Dimethoxyethan, Methyl-tert-butylether oder Diethylglykoldimethylether, vorgelegt und auf eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflußtemperatur, vorzugsweise zwischen 30°C und Rückflußtemperatur, erhitzt. Anschließend wird einer der genannten Chlorameisensäurechloralkylester in äquimolarer Menge oder in geringem Überschuß zugesetzt. Gegebenenfalls können die Lösungsmittel mit Wasser kombiniert werden. Dabei kann ein säurebindendes Mittel entweder mit vorgelegt oder parallel zum bereits genannten Chlorameisensäurechloralkylester zugefügt werden. Als säurebindendes Mittel kommen Basen, wie Alkalihydroxide, -hydrogencarbonate, -carbonate, Erdalkalioxide, -hydroxide, -hydrogencarbonate und -carbonate sowie tertiäre organische Amine, in Betracht. Die Reaktionsdauer beträgt zwischen 1 und 12 Stunden.

Nach vollständiger Umsetzung werden die Carbamate isoliert, indem a) Wasser oder Eis oder ein Gemisch von Eis und Wasser unter Rühren in den Ansatz gegeben wird oder b) die anorganischen Salze abfiltriert werden und das Lösungsmittel teilweise oder ganz abdestilliert wird, gegebenenfalls unter Kühlung, z. B. durch Zugabe von Eis, wodurch die gebildeten Carbamate der allgemeinen Formel (VI) in fester Form nahezu quantitativ ausfallen.

Durch Behandeln mit starken Basen — hier kommen Alkali- oder Erdalkalihydroxide in Betracht, vorzugsweise wird 10 bis 50%ige Natron- oder Kalilauge eingesetzt — werden die Carbamate der allgemeinen Formel (VI) in die Hydroxyalkylverbindungen der allgemeinen Formel (VII) überführt. Dabei sind zwei Verfahrensweisen zweckmäßig:

- a) Das Carbamate der allgemeinen Formel (VI) wird in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, z. B. einem C₁- bis C₄-Alkohol, einem wassermischbaren Ether oder Mischungen davon vorgelegt, bei Raumtemperatur wird dann ungefähr die berechnete Menge Lauge, das sind 4 Mol Lauge pro Mol Carbamat, zugesetzt, und es wird bis zur vollständigen Umsetzung nachgerührt, wobei ggf. bis zum Rückfluß erhitzt oder Lauge nachgesetzt werden kann.
- b) Man legt die Lauge, die mit den genannten Lösungsmitteln verdünnt sein kann, vor, dosiert das Carbamat mit der allgemeinen Formel (VI) in reiner Form oder gelöst in einem der genannten organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und ca. 70°C zu und rührt dann bis zur vollständigen Umsetzung nach.

Bei beiden Varianten kann die Reaktionslösung, die einen pH-Wert von ca. 12 bis 14 aufweist, zur Aufarbeitung durch Zusatz einer organischen oder anorganischen Säure auf einen pH-Wert von etwa 5 bis 10 abgestumpft werden. Anschließend trennt man die Salze ab, setzt gegebenenfalls Wasser zu und isoliert das Produkt

der allgemeinen Formel (VII) nach Entfernen des organischen Lösungsmittels.

Bei den beiden vorstehenden Verfahrensweisen wird durch Zusatz von etwa 25 bis 30 Gewichts-% eines der vorstehend genannten organischen Lösungsmittels in den wäßrigen Reaktionsansatz die Reaktionsdauer deutlich verkürzt, wobei die anorganischen Salze noch im Reaktionsmedium gelöst bleiben. Für die Umsetzung werden etwa 1 bis 12 Stunden benötigt.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann durch Reduktion der Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), gegebenenfalls nach Alkylierung oder Oxalkylierung, mit unedlen Metallen oder durch katalytische Reduktion erfolgen.

Bei der katalytischen Reduktion werden übliche Katalysatoren, z. B. Raney-Nickel, Palladium auf Aktivkohle oder Platin auf Aktivkohle, eingesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen Raumtemperatur und 120°C, vorzugsweise zwischen 35 und 100°C, der Druck liegt zwischen Normaldruck und 100 bar, vorzugsweise zwischen 20 und 70 bar. Als Lösungsmittel finden übliche Lösungsmittel wie Wasser, Toluol, Eisessig, niedere Alkohole oder Ether Verwendung. Nach erfolgter Reduktion und Abtrennung des Katalysators kann das Produkt der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls nach Alkylierung oder Oxalkylierung, durch Abziehen des Lösungsmittels unter einem Schutzgas in freier Form isoliert werden. Als Alkylierungsmittel haben sich die bekannten Verbindungen Dimethyl- und Diethylsulfat und als Oxalkylierungsmittel die bekannten Verbindungen Ethenoxid und Propylenoxid bewährt. Das Produkt nach der allgemeinen Formel (I) wird vorzugsweise unter einem Schutzgas durch Zugabe einer ungefähr äquivalenten Menge einer Säure in ein Salz überführt, das entweder direkt ausfällt oder nach Abzug des Lösungsmittels erhalten wird.

Als anorganische Säuren sind z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und als organische Säuren Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Citronensäure zur Salzbildung geeignet.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung beschreiben und erläutern.

A. Herstellung der Katalysatoren

Beispiel A.1

Darstellung von Kupfer(II)-glycinat

In 100 ml heißem Methanol werden 1,8 g (9,8 mMol) Kupfer(II)-acetat gelöst und eine Lösung von 1,5 g (20 mMol) Glycin in 50 ml Methanol unter Rühren zugegeben. Die Lösung trübt sich durch ausgefallenes Produkt. Man rührt noch zwei Stunden bei fallender Temperatur, filtriert das ausgefallene Produkt ab und trocknet es.

Ausbeute: 2,49 g (96% d. Th.),
Schmp.: > 210°C.

Beispiel A.2

Darstellung von Kupfer(II)-1,2-diaminoethan-chlorid

In 300 ml heißem Methanol werden 26,9 g (160 mMol) Kupfer(II)-chlorid-dihydrat gelöst und eine Lösung von 9,6 g (160 mMol) 1,2-Diaminoethan in 100 ml Methanol unter Rühren zugegeben. Die Lösung trübt sich durch ausgefallenes Produkt. Man rührt noch eine Stunde unter Rückfluß nach. Die Mischung läßt man unter Rühren abkühlen, filtriert das ausgefallene Produkt ab und trocknet es.

Ausbeute: 12,5 g (40% d. Th.),
Schmp.: > 210°C.

B. Herstellung neuer Entwickler

Alle hergestellten Verbindungen sind durch IR- bzw. IR- (KBr-Preßling) und ¹H-NMR-Spektren (in D₆-DMSO) charakterisiert worden. Bei den IR-Spektren sind nur die sehr starken und starken Banden aufgeführt. Bei den Angaben zu den ¹H-NMR-Spektren bedeuten Φ Phenyl, s Singulett, d Dublett, dd Dublett vom Dublett, t Triplett, m Multiplett, ³J bzw. ⁴J die Kopplungen über drei bzw. vier Bindungen, sowie H³, H⁴ und H⁶ die Wasserstoffatome in Position 3, 4 bzw. 6 des Benzolrings.

Beispiel B.1

Darstellung von 4-(2,5-Diaminophenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

Stufe a)

Darstellung von 4-(4-Amino-2-nitro-phenoxy-methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

In einer Mischung aus 65 ml 1,2-Dimethoxyethan, 66,1 g (0,5 Mol) Isopropylidenglycerin und 0,7 g Methyltri(C₆-C₈)alkylammoniumchlorid werden 17,3 g (0,1 Mol) 4-Amino-2-chlornitrobenzol gelöst. Unter Rühren tropft man 18,5 g (0,16 Mol) 50%ige Kalilauge zu und erhitzt anschließend zum Rückfluß, bis der Austausch

0,50 g Natriumsulfit, wasserfrei
 4,0 g Laurylalkoholglykoethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lösung)
 8,0 g Ammoniak, 25%
 Wasser auf 100 g

50 g des vorstehend genannten Färbemittels werden kurz vor Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxid-Lösung (6%ig) gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur auf 100% ergrautem Haar einwirken. Anschließend wird die Färbemasse ausgespült, das Haar nachshampooiert und getrocknet. Das Haar hat einen rotvioletten Farbton erhalten.

Beispiel 5

Haarfärbemittel in Gelform

2,10 g HC Violet AS [2,6-Di-(2-hydroxyethylamino)-toluol]
 3,36 g 4-(2,5-Diaminophenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-sulfat
 14,00 g Ölsäure
 10,0 g iso-Propanol
 2,0 g PEG-3-cocamine
 0,5 g Ascorbinsäure
 8,0 g Ammoniak, 25%
 Wasser auf 100 g

50 g des vorstehend genannten Färbemittels werden kurz vor Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxid-Lösung (6%ig) gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur auf 100% ergrautem Haar einwirken. Anschließend wird die Färbemasse ausgespült, das Haar nachshampooiert und getrocknet. Das Haar hat einen intensiven violettroten Farbton erhalten.

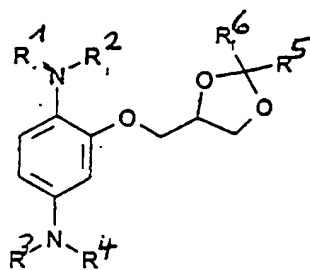
Beispiel 6

Haarfärbemittel in Cremeform

1,60 g 1,7-Dihydroxynaphthalin
 3,36 g 4-(2,5-Diaminophenoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-sulfat
 1,20 g Ölsäure
 0,50 g Natriumdithionit
 6,20 g Laurylalkoholdiglykoethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lösung)
 18,0 g Cetyl-stearylalkohol
 0,3 g Kupfer(II)-phenanthrolin-chlorid
 7,50 g Ammoniak, 25%
 Wasser auf 100 g

50 g des vorstehend genannten Haarfärbemittels werden kurz vor Gebrauch mit 50 g Wasser gemischt und auf 100%ig ergrautem Haar mittels eines Pinsels aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 10 Minuten bei Raumtemperatur wird das Färbemittel abgespült und das Haar getrocknet. Das Haar hat einen gleichmäßigen blautichigen silbergrauen Farbton erhalten. Die Tiefe der erhaltenen Farbe baut sich entsprechend der Einwirkzeit auf.

Der folgenden Tabelle 1 sind weitere erfindungsgemäße Entwickler der allgemeinen Formel (I) zu entnehmen, wobei in den Spalten 2 bis 5 die Substituenten R³, R⁴, R⁵ und R⁶ (R¹ und R² ist in den aufgeführten Fällen immer Wasserstoff) und in Spalte 6 der analog Beispiel 1 mit para-Toluyldiamin erhaltene Farbton aufgeführt ist.



(I)

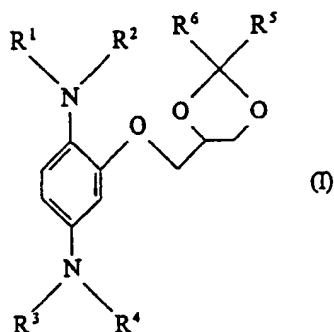
Tabelle 1

Ausfärbungen weiterer Verbindungen analog Beispiel 1 auf Keratinfasern

Beispiel	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Farbton
1a	H	H	H	H	blauschwarz
1b	H	H	CH ₃	H	blauschwarz
1c	H	H	C ₂ H ₅	H	blauschwarz
1d	H	H	CH(CH ₃) ₂	H	blauschwarz
1e	CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₃	CH ₃	blauschwarz
1f	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃	CH ₃	blauschwarz
1g	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₃	CH ₃	blauschwarz

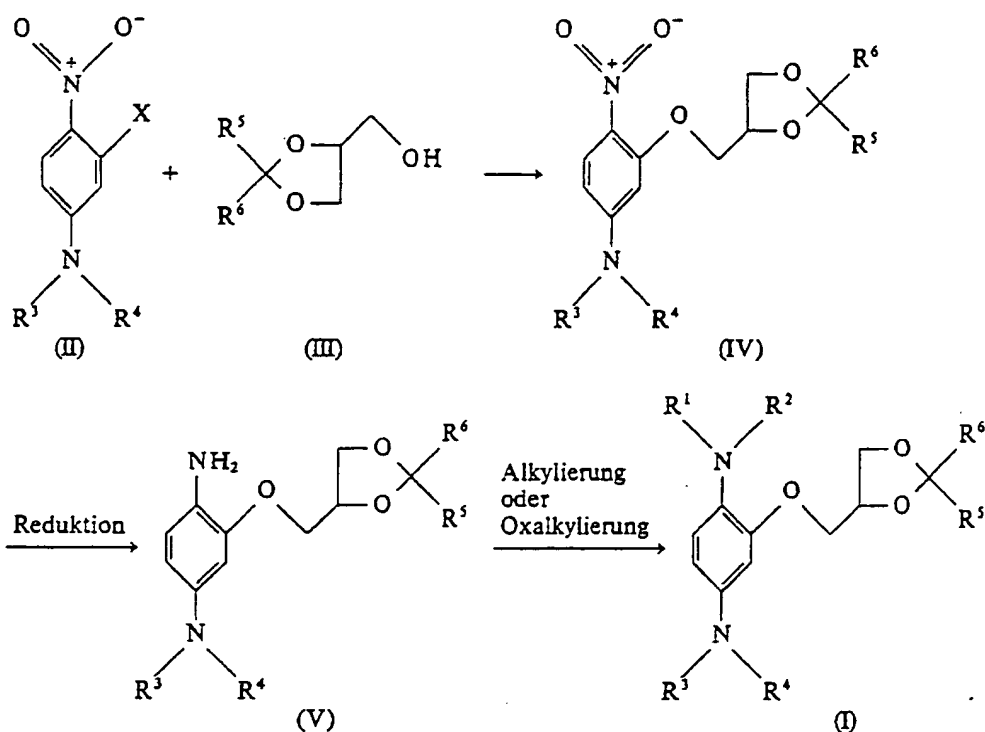
Patentansprüche

1. Substituierte und unsubstituierte 4-(2,5-Diaminophenoxy-methyl)-1,3-dioxolane der allgemeinen Formel (I) sowie ihrer Salze mit anorganischen und organischen Säuren,

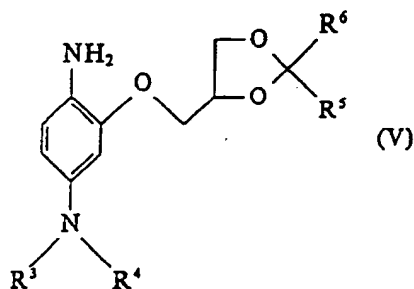


worin R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Formylgruppe, eine Acetylgruppe, eine (C₁- bis C₄)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₂ oder C₃)-alkylgruppe, eine Alkoxy-(C₂- oder C₃)-alkylgruppe, eine Amino-(C₂- oder C₃)-alkylgruppe, eine 2,3-Dihydroxypropylgruppe ist, und R⁵ sowie R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (C₁- bis C₄)-Alkylgruppe darstellen können.

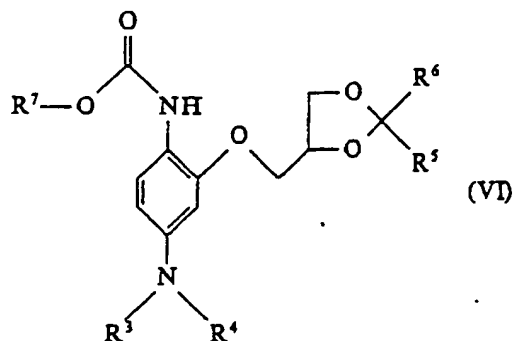
2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man 4-substituierte 2-Halogennitrobenzole der allgemeinen Formel (II), worin R³ und R⁴ die genannten Bedeutungen besitzen und worin X F, Cl, Br oder Iod ist, mit 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel (III), worin R⁵ und R⁶ die genannten Bedeutungen besitzen, in alkalischem Reaktionsmedium zu 4-(2-Nitrophenoxy-methyl)-1,3-dioxolanen der allgemeinen Formel (IV) umgesetzt, die nach Reduktion zu Verbindungen der allgemeinen Formel (V) und gegebenenfalls durch Alkylierung oder Oxalkylierung zu den erfindungsgemäßen Entwicklersubstanzen der allgemeinen Formel (I) umgesetzt und gegebenenfalls mit anorganischen oder organischen Säuren in ihre Salzform überführt werden.



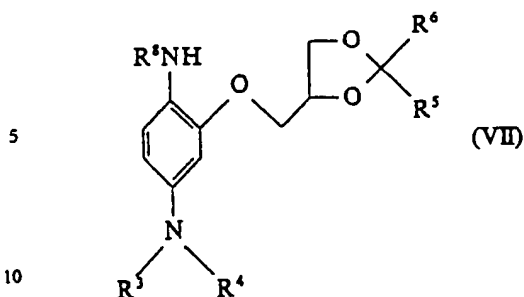
3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sowie deren Salze mit anorganischen und organischen Säuren, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 die genannten Bedeutungen besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (V),



in einem inerten Lösungsmittel mit Chlorameisensäure-2-chlorethylester oder Chlorameisensäure-3-chlorpropylester zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) umsetzt, worin R^7 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ist,



die in einem Lösungsmittel mit Basen zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), worin R^8 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ist, umgesetzt werden, die mit bekannten Alkylierungsmitteln oder Oxalkylierungsmitteln zu den Verbindungen der



allgemeinen Formel (I), wobei R^2 bis R^5 die angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt werden und diese gegebenenfalls mit einer anorganischen oder organischen Säure in ihr Salz überführt.

4. Haarfärbemittel auf der Basis der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form einer Creme, Lösung, eines Schaums oder Gels, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder mit mindestens einem Kuppler enthalten.

5. Haarfärbemittel auf der Basis der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form einer Creme, Lösung, eines Schaums oder Gels, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder mit mindestens einem Kuppler enthalten, bei dem die Oxidationsfärbung durch Zugabe eines Oxidationsmittels bewirkt wird.

6. Haarfärbemittel auf der Basis der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form einer Creme, Lösung, eines Schaums oder Gels, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder mit mindestens einem Kuppler enthalten, bei dem die Oxidationsfärbung durch Zugabe eines Oxidationsmittels und eines Oxidationskatalysators bewirkt wird.

7. Haarfärbemittel auf der Basis der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form einer Creme, Lösung, eines Schaums oder Gels, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten in Abwesenheit eines Kupplers.

8. Haarfärbemittel auf der Basis der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form einer Creme, Lösung, eines Schaums oder Gels, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) allein oder mit mindestens einem Kuppler enthalten, und einen Oxidationskatalysator für die Bildung einer Oxidationsfärbung durch Luftsauerstoff aufweisen, wobei der Oxidationskatalysator aus einem Übergangsmetallsalz oder Übergangsmetallkomplex, insbesondere Kupfer(II)-chlorid, -sulfat, -acetat, allein oder als Addukt mit Ammoniak, Ethylendiamin, Phenanthrolin, Triphenylphosphin, 1,2-Diphenylphosphinoethan, 1,3-Diphenylphosphinopropan oder Aminosäuren einzeln oder im Gemisch besteht.

9. Haarfärbemittel, welche durch Luftoxidation eine Haaroxidationsfärbung erzeugen, einer Creme, Lösung, eines Schaums oder Gels, die mindestens einen Entwickler der allgemeinen Formel (I) und mindestens einen Kuppler enthalten und als Oxidationskatalysator für Luftoxidation, Kupfer(II)-1,2-diaminoethan-chlorid, Kupfer(II)-1,10-phenanthrolin-chlorid, Kupfer(II)-tetraminsulfat, Kupfer(II)-glycinat einzeln oder im Gemisch enthalten.

10. Haarfärbemittel nach Anspruch 9, in dem der Gehalt an Katalysator 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht des Haarfärbemittels beträgt.

vollständig ist. Dann destilliert man das 1,2-Dimethoxyethan ab, gibt 140 ml Wasser zu und rührt das Produkt aus. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, zweimal mit ca. 25 ml Wasser gewaschen und aus 75 ml Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 246,7 g (86,8% d. Th.),

Schmelzpunkt: 138–140°C.

IR: 3458, 3364, 3245 cm^{-1} (ν CH, NH), 1644 cm^{-1} (ν C=C), 1604 cm^{-1} (ν_{as} NO₂), 1299 cm^{-1} (ν_{s} NO₂),

¹H-NMR: 7.80 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 9.02 Hz); 6.54 ppm (NH₂, s); 6.28 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 2.12 Hz); 6.20 ppm (H⁴, dd, ³J_{H,H} = 9.11 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.14 Hz); 4.40 ppm (1H, m, ³J_{H,H} = 11.40 Hz, anti-CHCH₂OC(CH₃)₂, ³J_{H,H} = 6.26 Hz, syn-CHCH₂OC(CH₃)₂, ³J_{H,H} = 5.12 Hz, Φ OCH₂CH); 4.09 ppm (1H, dd, ²J_{H,H} = -8.38 Hz, ³J_{H,H} = 6.43 Hz, syn-CH₂OC(CH₃)₂); 4.04 ppm (2H, d, ³J_{H,H} = 5.01 Hz, Φ OCH₂CH); 3.97 ppm (1H, dd, ²J_{H,H} = -8.38 Hz, ³J_{H,H} = 6.42 Hz, anti-CH₂OC(CH₃)₂); 1.36 ppm (3H, s, syn-C(CH₃)₂); 1.31 ppm (3H, s, anti-C(CH₃)₂).

Stufe b)

Darstellung von 4-(2,5-Diaminophenoxyethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

In einem 0,3 l Autoklaven werden 150 ml Methanol vorgelegt, 25,4 g (0,1 Mol) 4-(4-Amino-2-nitro-phenoxyethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (Stufe a) gelöst und 0,6 g Palladium auf Aktivkohle 10% (Degussa) zugegeben. Nach Verschließen und Inertisieren mit Stickstoff wird bei einem Druck von 4 bar und einer Temperatur von 35–40°C hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Zu der warmen Lösung gibt man unter Stickstoff 1,3 g Aktivkohle und filtriert den Katalysator ab. Die Lösung wird unter Eiskühlung bei 5°C mit 14 g 70%iger Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 68,9 g (68,3% d. Th.),

Schmp.: > 250°C.

IR: 3427, 2878 cm^{-1} (ν OH/NH₃⁺), 1614 cm^{-1} (ν C=C), 1514 cm^{-1} (ν SO₄),

¹H-NMR: 8.3–7 ppm (NH); 6.87 ppm (H⁶, d, ³J_{H,H} = 8.39 Hz); 6.56 ppm (H³, d, ⁴J_{H,H} = 1.89 Hz); 6.40 ppm (H⁵, dd, ³J_{H,H} = 8.35 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.73 Hz); 4.43 ppm (1H, m, ³J_{H,H} = 11.69 Hz, anti-CHCH₂OC(CH₃)₂, ³J_{H,H} = 5.81 Hz, syn-CHCH₂OC(CH₃)₂, ³J_{H,H} = 5.72 Hz, Φ OCH₂CH); 4.12 ppm (1H, dd, ²J_{H,H} = -8.52 Hz, ³J_{H,H} = 6.53 Hz, syn-CH₂OC(CH₃)₂); 3.97 ppm (2H, d, ³J_{H,H} = 5.71 Hz, Φ OCH₂CH); 3.85 ppm (1H, dd, ²J_{H,H} = -8.62 Hz, ³J_{H,H} = 5.93, anti-CH₂OC(CH₃)₂); 1.374 ppm (3H, s, syn-C(CH₃)₂); 1.319 ppm (3H, s, anti-C(CH₃)₂).

C. Färbebeispiele

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel sind wäßrige Mittel. Darunter werden sämtliche Mittel verstanden, die in irgendeiner Weise Wasser enthalten, wie z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen. Die Zusammensetzungen der Haarfärbemittel stellen eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche kosmetischen Zubereitungen üblichen Zusätzen dar. Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind z. B. Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol, oder Glykole wie Glycerin und Glykolether wie Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylfluorbenzole, Fettsäurealkanamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren. Die erwähnten Beispiele werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gew.-%, während die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gew.-% in den Zubereitungen enthalten sein können.

Je nach Zusammensetzung können die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weisen sie einen pH-Wert im alkalischen Bereich zwischen 7,5 und 11,5 auf, wobei die Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, z. B. Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Verwendung finden.

Bei Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren werden die Haarfärbemittel dieser Erfindung, welche eine Kombination von in der Haarfärbung bekannten Entwicklersubstanzen mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) als Entwicklersubstanz, sowie gegebenenfalls zusätzlich bekannte Kupplersubstanzen und direktaufziehende Farbstoffe und gegebenenfalls die bereits erwähnten Katalysatoren enthalten, oder die Haarfärbemittel gemäß den Ansprüchen 8 bis 10, denen vor oder während der Anwendung keine Oxidationsmittel zugefügt werden, auf das Haar aufgetragen. Wahlweise können die Färbemittel gemäß den Ansprüchen 4 bis 7 vor der Applikation auch mit Oxidationsmittel vermischt werden. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid (beispielsweise als 6%ige wäßrige Lösung) und dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat, sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxodisulfat in Betracht.

Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Entwicklungsdauer von ca. 10–30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hiernach

kann das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet werden.
Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Beispiel 1

5

Haarfärbemittel in Cremeform

- 3,16 g HC Blau AC [4-(2-Hydroxyethylamino)-2-aminoanisol-sulfat]
3,36 g 4-(2,5-Diaminophenoxyethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-sulfat
10 1,20 g Ölsäure
0,50 g Natriumdithionit
6,20 g Laurylalkoholdiglykolethersulfat, Natriumsalz (28%ige Lsg.)
18,0 g Cetyl-stearylalkohol
7,50 g Ammoniak, 25%
15 Wasser auf 100 g

- 50 g des vorstehend genannten Haarfärbemittels werden kurz vor Gebrauch im Verhältnis 1 : 1 mit 50 g H₂O₂-Lösung (6%ig) gemischt und auf 100%ig ergrautem Haar mittels eines Pinsels aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur wird das Färbemittel abgespült und das Haar getrocknet. Das
20 Haar hat einen gleichmäßigen tiefblauen Farbton erhalten.

Beispiel 2

Haarfärbemittel in Gelform

25

- 1,10 g Resorcin
3,36 g 4-(2,5-Diaminophenoxyethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-sulfat
12,0 g Ölsäure
12,0 g Isopropanol
30 5,00 g Nonoxynol-4
10,0 g Ammoniak, 25%
0,5 g Natriumsulfit, wasserfrei
Wasser auf 100 g

35

50 g des vorstehend genannten Färbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxid-Lösung (6%ig) gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur auf 100%ig ergrautes Haar einwirken. Danach wird die Farbmasse ausgespült, nachshampooiert und das Haar getrocknet. Das Haar ist in einem mittelblonden aschigen Farbton eingefärbt.

40

Beispiel 3

Haarfärbemittel in Cremeform

- 1,09 g m-Aminophenol
45 3,36 g 4-(2,5-Diaminophenoxyethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-sulfat
2,50 g Laurylsulfat Natriumsalz (70%ige Paste)
1,00 g Ölsäure
0,60 g Natriumsulfit, wasserfrei
12,0 g Cetyl-stearylalkohol
50 6,00 g Myristylalkohol
1,00 g Propylenglykol
10,0 g Ammoniak, 25%
Wasser auf 100 g

55

60 g des vorstehend genannten Färbemittels werden kurz vor Gebrauch mit 60 g Wasserstoffperoxid-Lösung (6%ig) gemischt. Man läßt das Gemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur auf 100% ergrautem Haar einwirken. Anschließend wird die Färbemasse ausgespült, das Haar nachshampooiert und getrocknet. Das Haar hat einen blauvioletten Farbton.

60

Beispiel 4

Haarfärbemittel in Gelform

- 3,16 g HC Blau AC [4-(2-Hydroxyethylamino)-2-aminoanisol-sulfat]
65 3,36 g 4-(2,5-Diaminophenoxyethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-sulfat
0,80 g 4-(3-Hydroxypropylamino)-3-nitrophenol
2,00 g Ölsäure
0,10 g Polyacrylsäure